

PCT/JP00/00977

09.03.00

4

REC'D 24 MARS 2000

WIPO

PCT

PA 202361

# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

February 03, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/162,896

FILING DATE: *November 01, 1999*

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

*W. Montgomery*  
W. MONTGOMERY  
Certifying Officer

# PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Attn: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number	P56472	Type a plus sign (+) inside this box -->	+
---------------	--------	--	---

## INVENTOR(s)/APPLICANT(s)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
UCHIDA, Hiroshi			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
OHGA, Kazuhiko			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
FUJIMOTO, Masayuki			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
TAJIMA, Tsuneo			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN

## TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)

METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGENATED ESTER

## CORRESPONDENCE ADDRESS

SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PLLC  
 2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
 Washington, D.C. 20037-3202  
 U.S.A.  
 Tel: (202) 293-7060  
 Fax: (202) 293-7860

## ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

<input checked="" type="checkbox"/> Specification* *Japanese Language <input type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Pages <u>23</u> Number of Claims <u>8</u> Number of Sheets <u>1</u>	<input type="checkbox"/> Small Entity Statement  <input type="checkbox"/> Other (specify)
---	---	---

## METHOD OF PAYMENT (check one)

<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional Application filing fees. The Office is also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. <input type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and/or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880.	Provisional Application Filing Fee Amount <b>\$150.00</b>
---	---

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.  
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: \_\_\_\_\_

Respectfully submitted,  Waddell A. Biggart Type or Printed Name	Date: November 1, 1999   Registration No. 24,861
---	---

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

**PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY**

J553 U.S. PTO  
 60/64896  
 11/01/99

11/01/99

60162883 110199

【書類名】 明細書

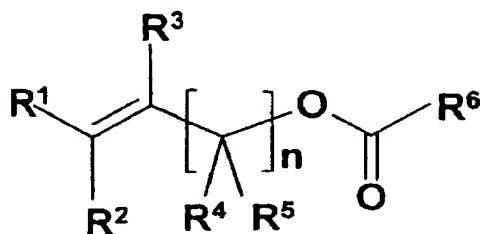
【発明の名称】 水素化エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される不飽和基含有エステルを水素化触媒の存在下に水素化して相当する水素化エステルを製造する方法において、不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈して水素化反応を行うことを特徴とする水素化エステルの製造方法。

一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  は、炭素数 1～10 の任意のアルキル基、炭素数 1～10 の任意のアルケニル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なってもよく、アルキル基やアルケニル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。 $\text{R}^6$  は、炭素数 1～10 の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。 $n$  は、0 または 1 である。)

【請求項 2】 不活性溶媒が、相当する水素化エステルであることを特徴とする請求項 1 記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項 3】 相当する水素化エステルが、一般式 (1) で示される不飽和基含有エステルの水素化反応により生成した水素化エステルの一部又は全部がリサイクルされたものであることを特徴とする請求項 2 記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項 4】 水素化反応を行うときの一般式 (1) で示される不飽和基含有エステルの濃度が、該不飽和基含有エステルを含有する原料液全体に対して 1 wt %～50 wt %であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記

載の水素化エステルの製造方法。

【請求項5】 水素化反応を行うときの反応温度が、0℃～200℃の範囲であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項6】 一般式(1)で示される不飽和基含有エステルが、酢酸アリル、酢酸クロチル、酢酸メタリル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸クロチル、プロピオン酸メタリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸1,3-ブタジエニル、プロピオン酸1,3-ブタジエニルの群から選ばれるいずれか一種以上の化合物であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項7】 水素化触媒が8族元素、9族元素、または10族元素のいずれかから選ばれる一種以上の元素を含有することを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項8】 水素化反応を固定層型反応装置を用い液相反応で行うことを特徴とする請求項1～請求項7のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、不飽和基含有エステルの水素化反応による水素化エステルの製造方法に関する。

【0002】

さらに詳しくは、不飽和基含有エステルを水素化触媒を用いて水素化反応を行い相当する水素化エステルを製造する方法において、原料である不飽和基含有エステルを水素化反応に不活性な溶媒で希釈して水素化反応を行うことにより、水素化反応の際の副反応である水素化分解によるカルボン酸の生成量を極端に少なくし、かつ不飽和基含有エステルを高い転化率及び選択率で相当する水素化エステルに転化することが可能な水素化エステルの製造方法に関する。

【0003】

なお、本明細書に記載の「水素化エステル」とは、原料として使用する不飽和

エステルの不飽和部分の全部又は一部を水素化することにより得られたエステルを意味する。従って、「水素化エステル」とは、一般に言う飽和エステルはもちろんのこと、原料である不飽和エステルに複数の不飽和基が存在する場合、その全てが水素化された物（いわゆる飽和エステル）のみならず、その一部が水素化された物、及びそれらの混合物を示すものである。

#### 【0004】

例えば、原料である不飽和基含有エステルとして酢酸アリルを用いた場合、相当する水素化エステルとは酢酸n-プロピルを指し、また、酢酸1, 3-ブタジエニルを用いた場合は酢酸n-ブチル、酢酸1-ブテニル、酢酸2-ブテニル、酢酸3-ブテニル、及びこれらの混合物を指す。

#### 【0005】

##### 【従来の技術】

従来から、飽和エステル類である酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチルは溶剤や反応溶媒として多用され、工業上重要な化合物である。これらの飽和エステル類は、一般に、相当するアルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化を介して製造される。しかし、エステル化反応系では、副生成物である水を系外に取り除かなければ、反応の平衡状態を生成物（エステル）側に傾けることができず、工業的に有利な原料転化率や反応速度を得ることは困難である。

#### 【0006】

この問題点を解決するために、例えば特開平5-194318号公報を始めとするさまざまな提案がなされている。しかし、当該公報にもあるようにアルコールとカルボン酸とのエステル化を介するカルボン酸エステルの工業的な製造方法には、他の反応系を介するより複雑な反応装置や反応工程を必要とする問題点がある。

#### 【0007】

更に、アルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化反応では、系内での水の生成が避けられない。しかしながら水の蒸発潜熱は他の有機化合物の蒸発潜熱に比べ極端に大きいので、水の蒸留分離にも多大のエネルギーを消費する等の

困難もある。

#### 【0008】

他方、不飽和基含有エステルは、相当するアルケンとカルボン酸との酸化的カルボキシル化反応等を介して、工業的に生産することができる。

#### 【0009】

特に、パラジウム触媒の存在下、相当するアルケン、酸素及びカルボン酸を気相で反応させることによって不飽和基含有エステルを得ることが出来ることは良く知られており、多くの公知文献がある。例えば、特公昭44-29046号公報、特公昭48-23408号公報、特公昭50-28934号公報、特開平1-197457号公報を挙げる事ができる。

#### 【0010】

従って、容易に入手できる不飽和基含有エステルに対して水素化反応を行い、相当する水素化エステル（特に飽和エステル）を製造する方法が種々検討されてきた。例えば、特開平9-194427号公報によれば、ニッケル触媒を用いて不飽和基含有エステルを水素化し、相当する飽和エステルを製造する方法が開示されている。

#### 【0011】

しかし、この方法による水素化反応を実行し、相当する飽和エステルの製造を試行したところ、一般式(1)で示される不飽和基含有エステルを含有する原料液に対する不飽和基含有エステルの濃度によっては、相当するアルカンと相当するカルボン酸への分解反応をも伴うことがわかった。

#### 【0012】

なお、本明細書記載の「相当するアルケン」とは、不飽和基含有エステルを酸化的カルボキシル化反応で生成する場合の原料であるアルケンを意味する。例えば、不飽和基含有エステルが酢酸アリルの場合、相当するアルケンとはプロピレンを指す。

#### 【0013】

また、本明細書記載の「相当するアルカン」とは、不飽和基エステルの水素化反応の際に伴う水素化分解反応により生成するアルカンを意味する。例えば、不

飽和基含有エステルが酢酸アリルの場合、相当するアルカンとは、プロパンを指す。

#### 【0014】

さらに、本明細書記載の「不飽和基含有エステルを含有する原料液」とは、相当する水素化エステルの反応工程の原料として水素化反応に使用するために、リアクターに投入される不飽和基含有エステルを含有した液及び／またはガスから、窒素やアルカン等の不活性ガス及び水素ガスを除いたものを意味する。

#### 【0015】

通常、飽和エステルを溶剤や反応溶媒として使用する場合には、飽和エステル中のカルボン酸濃度は50ppm以下のものが要求されており、水素化分解反応によるカルボン酸の発生量は製品品質上重要な問題である。

#### 【0016】

しかしながら特開平9-194427号公報を始めとする公知文献では、不飽和基含有エステルの水素化反応において、特に原料液に対する不飽和基含有エステルの濃度と相当する飽和エステルの収率や選択率について明記されたものはない。

#### 【0017】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、不飽和基含有エステルの水素化反応によって、相当する水素化エステルを製造する際に、水素化反応の副反応である水素化分解によるカルボン酸の生成を抑制し、効率的な水素化エステルの製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0018】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決すべく、水素化触媒を用いた不飽和基含有エステルの水素化反応について、鋭意検討を重ねた結果、不飽和基含有エステルの水素化反応を反応に不活性な溶媒で希釈して行うことによって、殆ど水素化分解反応を伴わずに水素化エステル、特に飽和エステルが高収率で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】

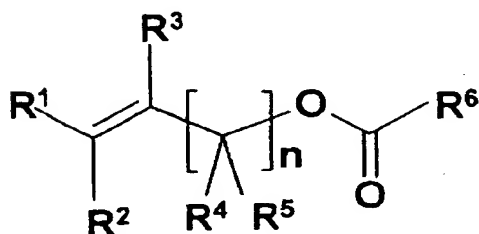
即ち、本発明は、下記一般式（1）で示される不飽和基含有エステルを水素化触媒の存在下に水素化して相当する水素化エステルを製造する方法において、不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈して水素化反応を行うことを特徴とする水素化エステルの製造方法である。

【0020】

一般式（1）

【0021】

【化2】



【0022】

（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ は、炭素数1～10の任意のアルキル基、炭素数1～10の任意のアルケニル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なってもよく、アルキル基やアルケニル基は直鎖であっても分岐を有してもよい。 $\text{R}^6$ は、炭素数1～10の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有してもよい。 $n$ は、0または1である。）

【0023】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

【0024】

本発明の水素化反応における反応装置の構造形式には特に制限はなく、「工業反応装置—選定・設計・実例—」（橋本健治編（株）培風館 1984年発行）に記載されているように固定層型、流動層型、攪拌槽型等が考えられる。本発明における特に好適な反応形態は、固定層型反応装置を用いた液相反応である。な



お、本明細書記載の固定層型反応装置とは、触媒を固定層に充填した流通反応装置であり、具体例としては「工業反応装置―選定・設計・事例―」（橋本健治編（株）培風館 1984年発行）に記載されている装置を挙げることができる。

【0025】

固定層型反応装置を用いて気液2相の流体を流す場合には、原料の気体と液体の流れ方から、気液向流、気液下向並流、気液上向並流の3つの方式に分けられるが、本発明では、そのいずれも使用可能であるが、最も好ましいのは気液下向並流式である。

【0026】

また、反応温度が低い方が水素化分解反応を抑制できることや水素化に伴う発熱量が極めて大きい（例えば、酢酸アリル1kgの水素化に伴う発熱量が、1607kJである）ことから、不飽和基含有エステルのみを反応させるとその水素化に伴う発熱のため、反応系内の発熱による温度上昇が原因で水素化分解反応が促進される。この極端な温度上昇を抑制するために、本発明では不飽和基含有エステルを水素化反応に不活性な溶媒で希釈したものを、不飽和基含有エステルを含有する原料液として水素化反応を行う。

【0027】

反応装置は、冷却用ジャケット付き反応器や冷却用ジャケット付きの多管式反応装置、断熱式反応装置等を使用することができるが、反応器の建設コストや不飽和基含有エステルの転化率等を考慮すると、断熱式反応装置が好ましい。

【0028】

不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈したものを、不飽和基含有エステルを含有する原料液として使用し水素化反応を行う場合の不飽和基含有エステルの濃度は、1wt%～50wt%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは3wt%～30wt%であり、最も好適には5wt%～15wt%の範囲である。

【0029】

不飽和基含有エステルの濃度が1wt%未満では、発熱による極端な温度上昇は十分に抑制できるものの、不飽和基含有エステルの濃度が低くなりすぎ、その

結果、生産性が低くなりすぎてしまう。50 wt %を越えると、発熱による極端な温度上昇を十分に抑制することが困難になり、さらに、断熱式の液相反応では反応器内の温度を制御できなくなる恐れがあり好ましくない。

### 【0030】

なお、本明細書記載の水素化反応に不活性な溶媒には、C=C結合を有さない有機溶媒が好ましいが、特にそれに限定されるものではない。不活性溶媒に本発明の水素化反応により生成した水素化エステルのリサイクルを利用する場合、その一部にC=C結合を有するエステルが残存する場合は考えられるが、本発明の水素化反応の制御に支障をきたすものでなければ特に問題はない。好ましくは、リサイクルの場合においてもC=C結合の全てが水素化された、いわゆる飽和エステルであることが望ましい。

### 【0031】

具体的には、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソプロピル等の飽和エステル類、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル等のエーテル類、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール等のアルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類を挙げることができるが、好ましくは飽和エステル類、炭化水素類、ケトン類である。

### 【0032】

さらに、反応後の精製工程を考慮すると、不飽和基含有エステルを希釈するのに最も適した溶媒は、相当する水素化エステル（特に飽和エステル）である。例えば、酢酸アリルを不飽和基含有エステルとして用いた場合は、希釈するのに最も適した溶媒としては酢酸n-プロピルを用いることを意味する。

### 【0033】

さらに、工業的にみて不飽和基含有エステルを飽和エステルで希釈する最も有

効な手段は、不飽和基含有エステルの水素化反応により生成した相当する水素化エステル（特に飽和エステル）を、不飽和基含有エステルの希釈溶媒としてリサイクルすることである。

#### 【0034】

不飽和基含有エステルの水素化反応により生成した相当する水素化エステル（特に飽和エステル）のリサイクルの実施形態としては、例えば図1に示したようなプロセスが挙げられる。もちろん、図1のプロセスは本発明の実施態様の一例に過ぎず、何らこれに限定されるものではない。

#### 【0035】

ここで、反応器（5）から出た水素化エステルは、生成液流通用配管（10）を経て、リサイクル用水素化エステル供給管（3）と生成液抜き出し用配管（11）に任意の割合で分流することが出来る。この割合に特に制限はなく、反応器（5）の不飽和基含有エステルの希望する入り口濃度により任意に定めることが出来る。

#### 【0036】

従って、不活性溶媒として反応器（5）から出た水素化エステルをリサイクルして用いない場合は、その全てを生成液抜き出し用配管（11）から取り出すこともできる。また、逆に反応器（5）から出た水素化エステルの全量をリサイクルして用いることも可能である。更に、外部から他の不活性溶媒を追加することも可能である。

#### 【0037】

本発明の水素化エステルの製造方法における適切な反応温度は、原料の種類によっても異なるが、0℃～200℃の範囲が好ましく、40℃～150℃の範囲が特に好ましい。反応が0℃未満では十分な反応速度が得られず、また200℃を越えると、水素化分解が進行し易くなり、いずれも好ましくない。

#### 【0038】

なお、本明細書で、不飽和基含有エステルから相当する水素化エステルを製造するときに記載した反応温度の定義は、水素化反応時の反応器内の任意の場所の温度である。例えば、断熱式の液相反応の場合には、水素化に伴う発熱量が大きい

いため、反応器入口と反応器出口の温度は大きく異なるが、この場合には、反応器入口から反応器出口までのすべての場所のいずれかの温度を指す。

## 【0039】

反応圧力は、気液2相流の液相反応なので、溶存水素濃度を確保するために、通常は加圧が必要となる。この場合の反応圧力は、0.05MPa～10MPa（ゲージ圧）の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.3MPa～5MPa（ゲージ圧）の範囲である。0.05MPa（ゲージ圧）未満では、水素化反応が十分に促進されず、一方10MPa（ゲージ圧）を越えると、水素化分解反応の選択性が大きくなる恐れがあり好ましくない。

## 【0040】

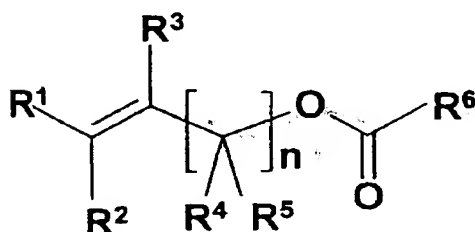
反応器内の水素濃度を十分に確保するためには、前記したように、気液下向並流式の反応形態が最も好ましい。

## 【0041】

一般式（1）

## 【0042】

【化3】



## 【0043】

（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  は、炭素数1～10の任意のアルキル基、炭素数1～10の任意のアルケニル基または水素原子を表し、各々同一であっても異なってもよく、アルキル基やアルケニル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。 $\text{R}^6$  は、炭素数1～10の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。 $n$  は、0または1である。）

本発明では、上記一般式（1）で示される不飽和基含有エステルを、相当する

水素化エステルの原料として使用することができる。

【0044】

本発明で最も好ましく使用できるのは、 $n=1$ で、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ がすべて水素原子であるアリルエステル、 $n=1$ で、 $R^3$ がメチル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ がすべて水素原子であるメタリルエステル、 $n=1$ で、 $R^1$ がメチル基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ がすべて水素原子であるクロチルエステルである。また、 $n=0$ で、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ がすべて水素原子であるビニルエステルであり、 $n=0$ で、 $R^1$ がビニル基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ がすべて水素原子である1, 3-ブタジエニルエステルである。

【0045】

具体的には、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、酢酸メタリル、プロピオン酸メタリル、酢酸クロチル、プロピオン酸クロチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸1, 3-ブタジエニル、プロピオン酸1, 3-ブタジエニル等を好ましく使用することができ、特に好ましくは、酢酸アリル、酢酸メタリル、酢酸クロチル、酢酸1, 3-ブタジエニルである。

【0046】

本発明の水素化エステルの製造方法において、反応系の供給ガスは、水素を含み、さらに必要に応じて窒素または希ガスなどを希釈ガスとして使用することもできる。

【0047】

本発明の水素化エステルの製造方法を実施するにあたり、原料の水素ガスには特に制限はないが、一般的に高純度のものを用いることが好ましい。また、供給される水素ガスの量は、不飽和基含有エステルから水素化エステル（特に飽和エステル）を製造するのに必要な水素ガスの理論量以上であることが必要であるが、理論量の1.1～3.0倍の範囲であることが好適であり、さらに好ましくは、理論量の1.1～2.0倍の範囲である。理論量の水素ガスの供給量では、水素化分解反応等の副反応が生じた場合に、そこに消費される分の水素量が不足してしまい好ましくない。また、水素ガスの供給量が、極端に多すぎると、経済的に好ましくない。

# 【0048】

本発明の不飽和基含有エステルから相当する水素化エステルを製造する際に使用される触媒は、周期律表（国際純正及び応用化学連合無機化学命名法改訂版（1989年）による、以下同じ）の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる元素が好ましい。周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる元素には、例えば、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムおよび白金が含まれる。好ましい元素としては、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、ニッケル、なかでもパラジウム、ロジウム、ルテニウムが好ましい。

# 【0049】

これらの周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる金属成分の原料化合物としては、硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸塩が一般的であるが、酢酸等の有機酸塩、水酸化物、酸化物または錯塩などを使用することもできる。具体的には、鉄化合物としては、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の無機化合物、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物が挙げられる。ルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 等の無機化合物、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物、ペンタアンミンルテニウムクロリド、トリルテニウムドデカルボニル等の配位化合物が挙げられる。オスミウム化合物としては、 $\text{OsCl}_3$ 等の無機化合物が挙げられる。コバルト化合物としては、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CoSO}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物が挙げられる。ロジウム化合物としては、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の無機化合物、 $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物、テトラロジウム(III)ドデカルボニル等の配位化合物が挙げられる。イリジウム化合物としては、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_4$ 等の無機化合物が挙げられる。ニッケル化合物としては、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiSO}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物が挙げられる。パラジウム化合物としては、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

、 $\text{Pd}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物、テトラアンミンパラジウム(II)クロリド等の配位化合物が挙げられる。白金化合物としては、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $\text{PtCl}_2$ 等の無機化合物、 $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物を挙げるができる。これらの中で、好ましい金属化合物は、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、パラジウム化合物である。

#### 【0050】

本発明の不飽和基含有エステルから相当する水素化エステルを製造する際に使用される水素化触媒は、元素単独でも、担体に担持してもよい。担体を使用する場合の担体としては通常担体として用いられる多孔質物質であれば特に制限はない。好ましくは具体例として、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、珪藻土、カーボンまたはこれらの混合物等を挙げるができる。

#### 【0051】

特に成形した担体上に担持された周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる元素が有利である。その中でも特に、アルミナ担体上に担持された周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる元素が好ましく、さらに周期律表の8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる元素はパラジウム、ロジウム、ルテニウムであることが好ましい。

#### 【0052】

さらに、本発明の水素化エステルを製造する方法において、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素よりなる群から選ばれる元素を含有する触媒において、該触媒のアンモニア-昇温脱着法(Temperature Programmed Desorption 以下「TPD法」と略す。)で測定した酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{mmol/g}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0053】

アンモニア-TPD法について以下に説明する。まず、アンモニア分子を触媒に吸着させ、その後、昇温によりアンモニアを脱離させる。このとき、複数の吸着種が違った強さの吸着結合をもち、不可逆的吸着状態にある場合、触媒の温度

を少しずつ増加させると表面と弱く結合した吸着種から順次脱離する。吸着結合力の差が十分に大きい場合、この脱離反応は異なる温度域で起こり、脱離分子の再吸着が無い条件ではそれぞれの吸着種が区別できることになる。この原理に基づいて吸着分子の脱離過程を解析する方法であり、詳しくは、「触媒」（触媒学会編 V o l 2 4 N o . 3 2 2 5 頁～230頁 昭和57年6月30日発行）に記されている。なお、本明細書記載の酸点の測定には、真空排気型TPD装置を使用する。

【0054】

本発明により、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソプロピル等の飽和エステルを得ることができる。

【0055】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の転化率、選択率、収率の定義は下記式による。

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{反応で消費された不飽和基含有エステルのモル数}}{\text{反応器に仕込まれた不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{生成した水素化エステルまたは副生成物のモル数}}{\text{反応で消費された不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\text{生成した水素化エステルのモル数}}{\text{反応器に仕込まれた不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

【0056】



## 【実施例】

各組成物の各組成比は、ガスクロマトグラフィーにより求めた。そのときの測定条件を以下に示す。

機器；GC-14B（島津科学（株）製）

検出器：水素炎イオン化検出器

測定方法：内部標準法（内標物質：酢酸n-ブチル）

インジェクション温度 220℃、

昇温条件：40℃で10分間保持し、その後10℃/分で昇温し、

150℃で10分間保持する。

使用カラム；DB-WAX（J&W社製）、長さ3m

## 【0057】

## 実施例1

内径20mmφのステンレス製円筒型反応器に、担持型パラジウム触媒（直径3mm球、シリカ担体、パラジウム含量0.5%、比表面積300m<sup>2</sup>/g エヌイーケムキャット（株）製）130mlを充填し、反応器内の圧力を水素で2.0MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、リサイクルした酢酸n-プロピル：酢酸アシル=12.9：1（wt/wt）の混合液を40℃にし、550ml/hrの速度で、また、水素を18.6l/hrの速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は97.5℃であった。

## 【0058】

なお、希釈用の酢酸n-プロピルは、図1に記したプロセスフローにより生成物の一部をリサイクルして用いた。

## 【0059】

反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果を表1に示す。

## 【0060】

【表 1】

	使用した不飽和基 含有エステルの種類	水素化エステルの種類		カルボン酸の種類
	転化率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)	選択率 (%)
実施例 1	酢酸アリル	酢酸 n-プロピル	酢酸	
	99.8	99.3	99.1	0.6
実施例 2	酢酸アリル	酢酸 n-プロピル	酢酸	
	100.0	99.1	99.1	0.8
実施例 3	酢酸メタリル	酢酸イソブチル	酢酸	
	99.8	98.8	98.6	1.1
実施例 4	酢酸クロチル	酢酸 n-ブチル	酢酸	
	100.0	98.8	98.8	1.1
実施例 5	酢酸アリル	酢酸 n-プロピル	酢酸	
	100.0	94.0	94.0	5.9
実施例 6	酢酸 1,3-ブタジエニル	酢酸 n-ブチル	酢酸	
	100.0	99.1	99.1	0.8
実施例 7	酢酸アリル	酢酸 n-プロピル	酢酸	
	100.0	99.3	99.3	0.6
比較例 1	酢酸アリル	酢酸 n-プロピル	酢酸	
	100.0	96.0	96.0	3.9
比較例 2	酢酸アリル	酢酸 n-プロピル	酢酸	
	100.0	95.0	95.0	4.9
比較例 3	酢酸メタリル	酢酸イソブチル	酢酸	
	100.0	93.0	93.0	6.9
比較例 4	酢酸クロチル	酢酸 n-ブチル	酢酸	
	100.0	93.0	93.0	6.9
比較例 5	酢酸アリル	酢酸 n-プロピル	酢酸	
	100.0	90.0	90.0	9.9
比較例 6	酢酸 1,3-ブタジエニル	酢酸 n-ブチル	酢酸	
	100.0	95.0	95.0	4.9
比較例 7	酢酸アリル	酢酸 n-プロピル	酢酸	
	100.0	96.0	96.0	3.9

【0061】

## 実施例 2

触媒を担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積 300 m<sup>2</sup> / g エヌイーケムキャット（株）製）130 ml から担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 3 mm ペレット、パラ

ジウム含量0.3% 比表面積100m<sup>2</sup>/g エヌイーケムキャット(株)製) 130mlにかえ、反応器内の温度を2.0MPa(ゲージ圧)から0.9MPa(ゲージ圧)にかえた他は実施例1と同様の方法で行った。反応器出口(触媒層の底部)の温度は97.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー(島津科学(株)製、GC-14B、水素炎イオン化検出器)にて分析した結果を表1に示す。

#### 【0062】

##### 実施例3

触媒を担持型パラジウム触媒(シリカ担体、直径3mm球、パラジウム含量0.5%、比表面積300m<sup>2</sup>/g エヌイーケムキャット(株)製) 130mlから担持型ルテニウム触媒(アルミナ担体、直径3mm×3mmペレット、ルテニウム含量0.5%、比表面積100m<sup>2</sup>/g エヌイーケムキャット(株)製) 130mlにかえ、酢酸アリルと酢酸n-プロピルをそれぞれ酢酸メタリルと酢酸イソブチルにかえた他は実施例1と同様の方法で行った。反応器出口(触媒層の底部)の温度は95.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー(島津科学(株)製、GC-14B、水素炎イオン化検出器)にて分析した結果を表1に示す。

#### 【0063】

##### 実施例4

触媒を担持型パラジウム触媒(シリカ担体、直径3mm球、パラジウム含量0.5%、比表面積300m<sup>2</sup>/g エヌイーケムキャット(株)製) 130mlから担持型ロジウム触媒(アルミナ担体、直径3mm×3mmペレット、ロジウム含量0.5%、比表面積100m<sup>2</sup>/g エヌイーケムキャット(株)製) 130mlにかえ、酢酸アリルと酢酸n-プロピルをそれぞれ酢酸クロチルと酢酸n-ブチルにかえた他は実施例1と同様の方法で行った。反応器出口(触媒層の底部)の温度は95.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー(島津科学(株)製、GC-14B、水素炎イオン化検出器)にて分析した結果を表1に示す。

#### 【0064】

実施例 5

触媒を担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  エヌイーケムキャット（株）製）130 ml からラネーニッケル触媒（Ni 含量 70% Al 含量 30% 商品名；R-22 2 L 日興リカ（株）製）130 ml にかえ、反応器内の温度を 2.0 MPa（ゲージ圧）から 0.9 MPa（ゲージ圧）にかえた他は実施例 1 と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は  $97.5^\circ\text{C}$  であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果を表 1 に示す。

【0065】

実施例 6

触媒を担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径 3 mm 球、パラジウム含量 0.5%、比表面積  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  エヌイーケムキャット（株）製）130 ml から担持型パラジウム触媒（アルミナ担体、直径 3 mm × 3 mm ペレット、パラジウム含量 0.3%、比表面積  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  エヌイーケムキャット（株）製）130 ml にかえ、酢酸アリル：酢酸 n-プロピル = 12.9 : 1 (wt/wt) の混合物を酢酸 1, 3-ブタジエニル：酢酸 n-ブチル = 20 : 1 (wt/wt) にかえた他は実施例 1 と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は  $105^\circ\text{C}$  であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果を表 1 に示す。

【0066】

実施例 7（水素化触媒（1）の製造）

予め 80 ml の水に溶解した 1.66 g の  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ （田中貴金属工業（株）製）（水溶液 A）を 1 リットルのフラスコに導入した。このフラスコに 200 g の  $\gamma$ -アルミナ球（日揮ユニバーサル（株）製 商品名 NST-3：酸点  $5.6 \times 10^{-3} \text{ mmol} / \text{g}$ 、平均直径 3.2 mm、比表面積  $165 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、全細孔容積 0.90 ml/g）を加え、水溶液 A の全量を  $\gamma$ -アルミナに吸収さ

せた。ビーカーに $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  63 gを計り取り、ここに純水100 gを加え溶解し水溶液Bを調整した。水溶液Aを吸収した $\gamma$ -アルミナを、水溶液Bを調整したビーカーに加え、室温で20時間静置した。次いでこれに、攪拌しつつ室温下で徐々にヒドラジン1水和物12.9 gを加えた。ヒドラジン1水和物を添加した後4時間攪拌した。その後触媒を濾取し48時間純水を流通した後、空気気流下110℃4時間乾燥し、水素化触媒(1)を得た。

#### 【0067】

水素化触媒(1)の酸点をアンモニア-TPD法で分析したところ、酸点 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ であった。

#### 【0068】

以下にアンモニア-TPD法の測定条件を記す。

測定機器；自動昇温脱離分析装置（真空排気型）（日本ベル（株）製）

測定試料の調製；乳鉢を用いて、サンプルを細かく粉砕した。細かく粉砕したサンプル90 mg計りとり、アンモニア-TPD測定の試料に用いた。

昇温条件；を200℃で60分乾燥した後、 $-10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却し、100℃し、その後100℃で1時間アンモニアを吸着させる。 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で600℃まで昇温し、10分間そのまま保持する。

酸点の計算；サンプルのが温度230℃～600℃の範囲で脱離したアンモニアの分子数をサンプルの使用量で割ることにより求めた。

#### 【0069】

##### （水素化エステルの製造）

触媒を担持型パラジウム触媒（シリカ担体、直径3 mm球、パラジウム含量0.5%、比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$  エヌイーケムキャット（株）製）130 mlから水素化触媒(1) 130 mlにかえ、水素の流通速度を $18.6 \text{ l/hr}$ から $37.2 \text{ l/hr}$ にかえた他は実施例1と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は94℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果を表1に示す。

#### 【0070】

比較例 1

内径 20 mm  $\phi$  のジャケット付きステンレス製円筒型反応器に、実施例 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml を充填し、ジャケット温度を 90.0℃ に設定し、反応器内の圧力を水素で 2.0 MPa (ゲージ圧) に調節し、反応器の上部より、酢酸アリルを 100℃ にし、300 ml/h r の速度で、また、水素を 18.6 l/h r の速度で流通した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 102℃ であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) にて分析した結果を表 1 に示す。

【0071】

比較例 2

触媒を、実施例 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml から実施例 2 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml にかえ、反応器内の温度を 2.0 MPa (ゲージ圧) から 0.9 MPa (ゲージ圧) にかえた他は比較例 1 と同様の方法で行った。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 102℃ であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) にて分析した結果を表 1 に示す。

【0072】

比較例 3

触媒を、実施例 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml から実施例 3 で使用した担持型ルテニウム触媒と同種のもの 130 ml にかえた他は比較例 1 と同様の方法で行った。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は 102℃ であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) にて分析した結果を表 1 に示す。

【0073】

比較例 4

触媒を、実施例 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130 ml から実施例 4 で使用した担持型ロジウム触媒と同種のもの 130 ml にかえた他は

比較例 1 と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 102℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果を表 1 に示す。

【0074】

#### 比較例 5

触媒を、実施例 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130ml から実施例 5 で使用したラネーニッケル触媒と同種のもの 130ml にかえ、反応器内の温度を 2.0MPa（ゲージ圧）から 0.9MPa（ゲージ圧）にかえた他は比較例 1 と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 102℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果を表 1 に示す。

【0075】

#### 比較例 6

触媒を、実施例 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130ml から実施例 6 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130ml にかえ、酢酸アリル：酢酸 n-プロピル = 12.9 : 1（wt/wt）を酢酸 1, 3-ブタジエニル：酢酸 n-ブチル = 20 : 18（wt/wt）にかえた他は比較例 1 と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 102℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果を表 1 に示す。

【0076】

#### 比較例 7

触媒を、実施例 1 で使用した担持型パラジウム触媒と同種のもの 130ml から実施例 7 で使用した水素化触媒（1）と同種のもの 130ml にかえ、水素の流通速度を 18.6l/hr から 37.2l/hr にかえた他は比較例 1 と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 102℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果を表 1 に示す。

【0077】

上記の実施例1と比較例1、実施例2と比較例2、実施例3と比較例3、実施例4と比較例4、実施例5と比較例5、実施例6と比較例6及び実施例7と比較例7を比較すると、本発明の製造法が、殆ど水素化分解反応を伴わずに水素化エステルが高収率で得られることは明らかである。

【0078】

【発明の効果】

本発明によれば、原料転化率、選択率、収率を高く維持しながら、水素化エステル類、特に飽和エステル類を工業的に製造することができる。しかも、複雑な反応装置や反応工程を必要とせずに、通常使用される水素化触媒を用い、不飽和基含有エステルを水素化反応に不活性な溶媒で希釈した溶液を原料液として用いて液相で水素化反応を行うことにより、飽和エステル類を工業的に安価に製造することができる。

【0079】

【図面の簡単な説明】

図面は、本発明の請求項3の一実施態様を示すフローシートである。

【図1】

- |                    |             |
|--------------------|-------------|
| 1…不飽和基含有エステル供給管    | 2…水素ガス供給管   |
| 3…リサイクル用水素化エステル供給管 | 4…加熱器       |
| 5…反応器              | 6…触媒充填層     |
| 7…反応器流通後の液の抜き出し管   | 8…冷却器       |
| 9…フラッシュガス用配管       | 10…生成液流通用配管 |
| 11…生成液抜き出し用配管      |             |



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不飽和基含有エステルの水素化反応により、高選択的に水素化エステル類得る方法の提供。

【解決手段】 水素化触媒を用いて不飽和基含有エステルを水素化することによる水素化エステルの製造法において、不飽和基含有エステルを不活性溶剤で希釈して水素化反応を行うことを特徴とする水素化エステルの製造方法。

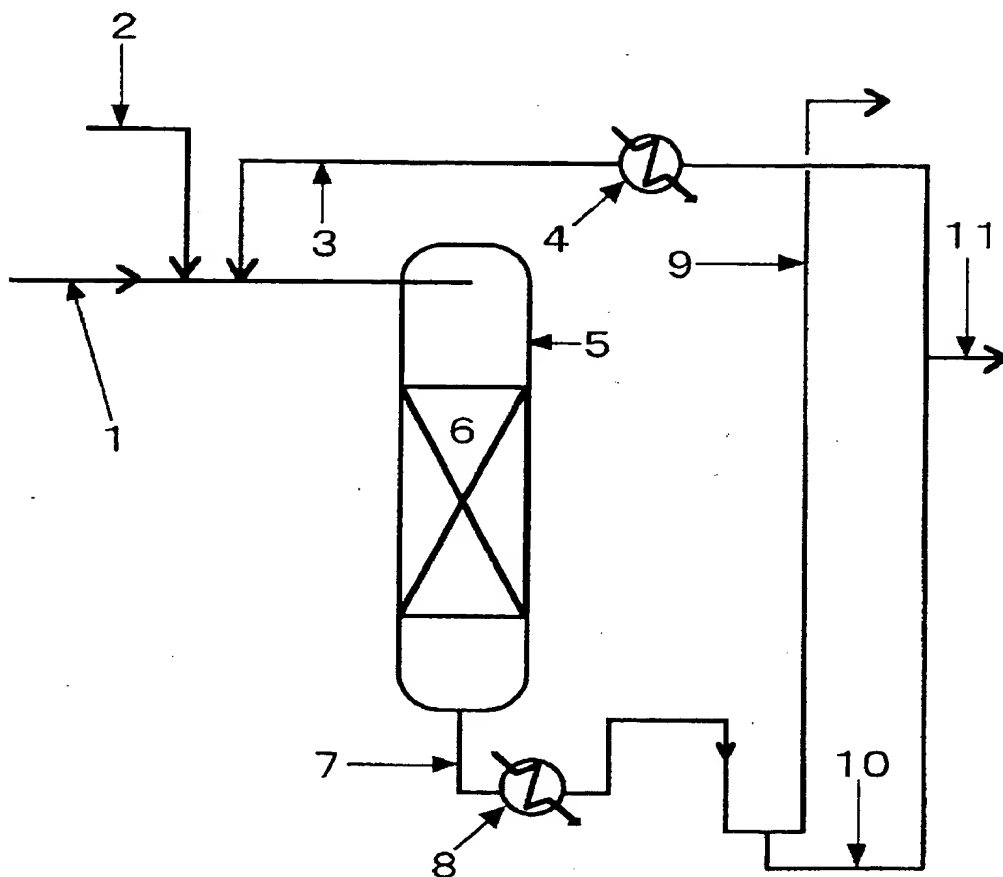
【選択図】 なし

20150806:140169

【書類名】

図面

【図 1】



60162806-110109